






Publication number: DE19529348
Publication date: 1997-02-13
Inventor: DAHMEN KURT DR (DE); PEPPMOELLER REINMAR DR (DE)
Applicant: STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH (DE)
Classification:
- international: A61K9/22; A61L15/60; B01J20/26; C08F220/04; C08F265/02; C08F267/02; A61F13/15; A61K9/22; A61L15/16; B01J20/22; C08F220/00; C08F265/00; C08F267/00; A61F13/15; (IPC1-7): C08F220/28; C08F228/02; C08F230/02; C08F251/00; C08F261/04; C08F283/06; C08F220/04; A61F13/15; A61L15/22; A61L15/44; B01J20/26; C08F222/02; C08F265/02; C08F267/02; C08F291/08; G02B6/44; H01B11/22; C08F216/14; C08F220/04; C08F220/30; C08F220/54; C08F226/02; C08F226/10; C08F216/12; C08F220/20; C08F220/40; C08F291/08
- european: A61L15/60; B01J20/26; C08F220/04; C08F265/02; C08F267/02
Application number: DE19951029348 19950809
Priority number(s): DE19951029348 19950809

Also published as:

 WO9706190 (A1)
 EP0843690 (A1)
 US6403700 (B1)
 US6060557 (A1)
 EP0843690 (A0)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19529348

The invention relates to a powdered, water and aqueous liquid-absorbent cross-linked polymer consisting of polymerized unsaturated monomers containing acid groups which are neutralised as salts to the extent of at least 50 mol% and may contain other monomers copolymerisable with the acid group-containing monomers and water-soluble polymers, in which the polymer consists of 5-30 mol%, in relation to the monomer component containing acid groups, of partly neutralised acid polymerised monomers. The polymer is highly retentive, highly liquid-absorbent under pressure and has a high swelling pressure and a small proportion of soluble components. The invention also relates to a process for producing said polymer and its use as a component in body-fluid-absorbent sanitary articles and bandages, in cables conducting current and light, as a floor improvement material, a packaging material component and in deposits for the controlled emission of active agents.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift

10 DE 195 29 348 C 2

21 Aktenzeichen: 195 29 348.7-44
22 Anmeldetag: 9. 8. 95
43 Offenlegungstag: 13. 2. 97
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 20. 11. 97

51 Int. Cl.⁶:
C 08 F 220/04
C 08 F 222/02
C 08 F 265/02
C 08 F 267/02
C 08 F 291/08
A 61 L 15/24
A 61 F 13/15
A 61 L 15/44
H 01 B 7/00
G 02 B 6/44
A 61 K 9/00

DE 195 29 348 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805
Krefeld, DE

74 Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 40597
Düsseldorf

72 Erfinder:

Dahmen, Kurt, Dr., 41239 Mönchengladbach, DE;
Peppmüller, Reinmar, Dr., 47802 Krefeld, DE

58 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 43 44 546 C1
DE 40 20 780 C1
DE 40 15 085 C2
DE 39 17 846 C1
DE 38 07 289 C1
DE 35 33 337 C2
DE 35 03 458 C2
DE 42 44 548 A1
DE 42 44 548 A1
DE 42 19 607 A1

DE 40 21 847 A1
DE 38 31 261 A1
DE 35 11 085 A1
DE 31 18 172 A1
DE 30 26 043 A1
DE 44 18 881
EP 06 01 463 A1
EP 04 55 965 A2
EP 4 67 073 A1
EP 3 12 952 A2
EP 2 05 674 A1
EP 04 99 774
WO 95 02 002 A1
JP 01-2 07 133 A

KRUG, Winfried: Ganz dicht? Energie- und
Nachrichtenkabel längswasserdicht isolieren. In:
Drahtwelt 5, 1992, S.34-36;
SCHÄFER, W., GRABER, P.: Gegen Wasser und
Feuchtigkeit. Quellvliesstoffe für längs-
wasserdichte Kabelkonstruktionen. In:
Drahtwelt 2, 1989, S.12-19;
Derwent Abstract 93-252771 zu JP 05170835;
JP Patents Abstracts of Japan: 2-209906 A.,
C-775, Nov. 5, 1990, Vol.14, No.505;
1-207133 A., C-655, Nov.17, 1989, Vol.13, No.515;

54 Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten auf Polyacrylatbasis sowie Verfahren zu ihrer
Herstellung und Verwendung

57 Pulverförmiges, Wasser- und wäßrige Flüssigkeiten absor-
bierendes vernetztes Polymerisat, gebildet aus
a) 55 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines dann polymerisier-
ten, selbst ungesättigten polymerisierbaren, Säuregruppen
enthaltenden Monomeren, das zu mindestens 50 Mol-%
neutralisiert als Salz vorliegt,
b) 0 bis 40 Gew.-% dann polymerisierten, selbst ungesättig-
ten mit dem Monomeren nach a) copolymerisierbaren
Monomeren,
c) 0,01 bis 5,0 Gew.-% mindestens eines Vernetzungsmittels
und
d) 0 bis 30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren,
wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-%
ergibt, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat aus zu
5 bis 30 Mol-%, bezogen auf den Säuregruppen enthaltenden
Monomerenanteil, teilneutralisierten, sauren Monomeren
gebildet wird und
— eine Retention für eine 0,9%ige wäßrige NaCl-Lösung von
mindestens 25 g/g Polymerisat,
— eine Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck von
50 g/cm² von mindestens 25 g/g Polymerisat,
— einen Qualldruck nach 20 Minuten von mindestens 700 g,
bezogen auf 1 g Polymerisat,

— einen löslichen Anteil nach 16 Std. von höchstens 3,5 bis
10 Gew.-% und
— einen Rewet von höchstens 2,0 g aufweist.

DE 195 29 348 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserunlösliche, wasserquellbare Polymerisate mit hohem Aufnahmevermögen für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten auf der Basis von vernetzten, hydrophilen Homo- und Copolymerisaten sowie Pfropfpolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten, Säuregruppen enthaltenden, polymerisierbaren Monomeren und das Herstellungsverfahren sowie die Verwendung dieser Polymerisate.

Polymerisate, die große Mengen von wäßrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten wie Urin aufnehmen, sind als superabsorbierende Polymere bekannt.

Die Herstellung der Absorptionsmittel erfolgt durch radikalische Polymerisation unter vorzugsweiser Verwendung von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure und deren Alkalisalze, in wäßriger Lösung oder nach den Verfahren der inversen Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, wie sie in US 4,286,082, DE-PS 27 06 135, US 4,340,706, DE-PS 37 13 601 und DE-PS 28 40 010 beschrieben werden.

Durch die Auswahl der Monomerenzusammensetzung, der Vernetzer sowie der Polymerisationsbedingungen und der Verarbeitungsbedingungen für das Polymerisatgel lassen sich Polymerisate mit unterschiedlichen Absorbereigenschaften herstellen. Weitere Möglichkeiten bietet die Herstellung von Pfropfpolymerisaten, beispielsweise unter Verwendung chemisch modifizierter Stärke, Cellulose und Polyvinylalkohol nach DE-OS 26 12 846 und die Nachbehandlung der Polymerisatgele oder der pulverförmigen Harze durch Nachvernetzung der Oberflächen der Polymerisatpartikel, beispielsweise nach DE 40 20 780 C1.

Für die Verwendung der Polymerisate in Hygiene und Sanitärbereich werden Polymerisate erzeugt, deren Neutralisationsgrad zwischen 50 und 80 Mol%, bezogen auf die polymerisierten, Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten, beträgt, so daß bei der Verwendung hautneutral wirkende Hydrogele gebildet werden.

Die Einstellung des Neutralisationsgrades kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, wobei die Neutralisation oder teilweise Neutralisation der sauren Monomeren häufig vor der Polymerisation vorgenommen wird. Aber auch die Neutralisation oder teilweise Neutralisation von saure, polymerisierte Monomereinheiten enthalten dem Hydrogel ist bekannt.

Nach EP 205 674 A1 werden vorteilhaft völlig saure Polymerisate bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise 5 bis 40°C hergestellt, die durch nachträgliche Teilneutralisation des Hydrogels eingestellt werden. Die Polymerisate zeichnen sich durch eine verbesserte Ölstärke und Absorptionskapazität sowie durch einen geringen wasserlöslichen Polymerisatanteil aus.

Nach US 5,145,906 und EP 530 438 B1 werden ohne Neutralisation der Monomeren aus Acrylsäure zusammen mit wasserlöslichen Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 20°C unter adiabatischen Bedingungen Polymerisatgele hergestellt, die anschließend zerteilt und durch wäßrige Basen teilweise oder vollständig neutralisiert und dann in Gegenwart eines Nachvernetzungsmittels erneut zerkleinert und einer Wärmebehandlung unterworfen werden.

Die genannten Verfahren sind nachteilig, da die Polymerisation der Monomerenlösung, wie EP 467 073 A1 zeigt, sehr langsam verläuft, so daß die Polymerisation nur diskontinuierlich im Batchverfahren betrieben werden kann. Die Erhöhung der Initiatormenge oder eine erhöhte Reaktionstemperatur wirken sich nachteilig auf die gewünschten Polymeriseigenschaften aus. Weiterhin bereitet es Schwierigkeiten, das vollständig saure Polymerisatgel zu zerteilen und die Neutralisation erfolgt wegen des diffusionsbestimmten Vorgangs langsam, wobei im Oberflächenbereich der Polymerisatpartikel ein Basenüberschuß verbleibt, während noch reaktionsfähige polymerisierte Säuregruppe enthaltende Monomereinheiten im Gellinneren vorliegen, wo sie jedoch für die Nachvernetzung im Oberflächenbereich nicht verfügbar sind.

In EP 467 073 A1 werden daher Polymerisate beschrieben, die bei einer kontrollierten Polymerisationstemperatur im Bereich von 20 bis 70°C, insbesondere bei 55 bis 60°C innerhalb von 5 Std. erhalten werden. Nach dem beschriebenen Verfahren erfolgt dann eine Neutralisation der Polyacrylsäure bis zu einem Neutralisationsgrad von 72%. Das getrocknete und gemahlene Polymerisat wird anschließend der Nachvernetzung zugeführt. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Polymerisate weisen jedoch nur eine begrenzte Flüssigkeitsabsorption bei der Aufnahme von Flüssigkeiten unter Druckbelastung auf. Weiterhin weisen die bekannten Polymerisate nach der Flüssigkeitsabsorption ein erhebliches Rückfeuchtungsverhalten auf, das bei der Anwendung, insbesondere im Hygienebereich nachteilig ist.

Der optimale Neutralisationsgrad liegt zwischen 50 und 90 Mol-%, wobei der Neutralisationsgrad an einer beliebigen Stelle des Herstellungsprozesses, entweder bereits an den Monomeren oder im Zustand des wasserhaltigen Gelpolymeren kontrolliert werden kann.

Aus der DE 44 18 818 ist es bereits bekannt, superabsorbierende Polymerisate auf der Basis von säuregruppenenthaltenden Monomeren herzustellen, die zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind, wobei zusätzlich auch noch vor der Polymerisation Kalium- oder Natriumhydrogencarbonat zugesetzt werden kann, wodurch der Neutralisationsgrad vor der Polymerisation weiter erhöht wird.

In der DE 38 31 261 werden ebenfalls saure Monomeren vor der Polymerisation zu 60 bis 100 Mol-% neutralisiert.

In JP-2-209906 entsprechend EP 0 372 706 erfolgt die stufenweise Neutralisation der Monomeren Acrylsäurelösung vor der Polymerisation in folgenden Schritten:

- A) Neutralisation im Bereich von 75 bis 100 Mol-%
- B) Anhebung des Neutralisationsgrads auf 100,1 bis 110 Mol-%
- C) Verweilzeit der unter B) alkalisch gestellten Lösung während 1 bis 120 Minuten
- D) Rückstellung des Neutralisationsgrades auf 20 bis 100 Mol-% durch Hinzufügen von Acrylsäure,

darauf wird die so erhaltene Monomerlösung polymerisiert, wobei eine Nachneutralisation nicht erfolgt.

Die vorstehend beschriebenen Superabsorber sind hinsichtlich der erwünschten Eigenschaftskombination von hohem Retentionswert und hohem Aufnahmevermögen unter konstantem oder ansteigendem Druck sowie geringen Anteilen an löslichen Polymerisat noch verbesserungsbedürftig.

Es besteht daher die Aufgabe, Polymerisate mit verbesserten Absorptionseigenschaften, insbesondere mit verbesserter Flüssigkeitsaufnahme unter Druckbelastung und verbesserten Rewet-Verhalten und ein Verfahren zu ihrer Herstellung unter Verkürzung der Polymerisationszeit und unter Verbesserung der Nachvernetzung bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein pulverförmiges, Wasser- und wäßrige Flüssigkeiten absorbierendes, vernetztes Polymerisat, wie es im Patentanspruch 1 gekennzeichnet ist.

Die Aufgabe wird weiter gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung dieses Polymerisats, wie es im entsprechenden Verfahrensanspruch gekennzeichnet ist.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Polymerisate mit hohem Retentionswert und hohem Aufnahmevermögen unter konstantem oder ansteigendem Druck sowie mit geringen löslichen Polymerisatanteilen erhalten werden, wenn die Polymerisation mit einer Lösung durchgeführt wird, deren Säuregruppen enthaltende Monomere in geringer Menge durch die Zugabe von Basen teilneutralisiert worden sind. Der Bereich der Teilneutralisation liegt bei 5 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 und besonders bevorzugt 5 bis 10 Mol%, bezogen auf die Säuregruppen enthaltenden Monomere, worauf der so teilneutralisierte Monomerenansatz polymerisiert und anschließend das Polymerisat weiter neutralisiert wird, bis mindestens 50 Mol-% der darin enthaltenen Säuregruppen neutralisiert sind.

Als polymerisierbare ungesättigte Säuregruppen enthaltende Monomere a) werden erfindungsgemäß wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure und Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure sowie Vinylsulfonsäure, Acrylamido- und/oder Methacrylamido-alkylsulfonsäuren, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacryloyloxiethansulfonsäure, 4-Vinylbenzolsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Vinylbenzolphosphonsäure eingesetzt.

Die bevorzugte wasserlösliche ungesättigte Carbonsäure ist Acrylsäure. Der Anteil anderer ungesättigter Carbonsäuren neben Acrylsäure im Polymerisat kann bis zu 50 Gew.% betragen.

Weiterhin werden als Monomere b) wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere Acrylamid, Methacrylamid, N-alkylierte (Meth)acrylamide, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Vinylamide, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, Vinylpyrrolidon sowie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethylacrylat und (Meth)acrylsäureester von Polyethylenglycolmonoallylether und Allylether von Polyethylenglycolen verwendet.

Ebenso werden als Monomere b) mit geringer Löslichkeit in Wasser Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Ethylacrylat und Methylacrylat, Vinylacetat und Styrol in begrenzter Menge eingesetzt. Der Anteil dieser schwer oder begrenzt wasserlöslichen Monomere beträgt maximal 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Monomeren.

Die genannten Monomeren werden zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten mit mindestens zwei Monomeren in beliebiger Kombination eingesetzt. Die Monomerenmischung kann weiterhin wasserlösliche Polymere d) mit einem Gehalt von 0 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Komponenten der Monomerenlösung enthalten. Beispiele hierfür sind wasserlösliche Homo- oder Copolymerisate der zuvor genannten Monomeren, wie Polyacrylsäure, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyalkylenglykol, Stärke, Stärkederivate, pfpfropolymerisierte Stärke, Cellulose und Cellulosederivate, wie Caboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose sowie Galaktomannane und dessen oxalkylierte Derivat.

Die wäßrigen Monomerenlösung enthält mindestens einen Vernetzer c) mit einem Anteil von 0,01 bis 5,0 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.% bezogen auf alle Anteile der Komponenten a), b) und c) der Monomerenlösung. Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe enthalten. Beispiele hierfür sind: Methylenbisacrylamid, Acrylate und Methacrylate von Polyolen wie Butandiolacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Polyethylenglycol-diacrylat und Trimethylolpropantriacylat und/oder die Acrylate und Methacrylate der oxalkylierten genannten Polyole, wie des oxalkylierten Trimethylolpropan und des oxalkylierten Pentaerythrit. Vernetzer dieses Typs sind weiterhin Di- und Polyester von Polyolen und oxethylierten Polyolen mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren, wie (Meth)acrylsäureestern von 1,2-Propylenglycolpentaerythrit, Glycerin und Polyglycerin sowie Monoester ungesättigter Alkohole- und ethoxylierter ungesättigter Alkohole mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Monocarbonsäuren wie Allylacrylat und -methacrylat, Monoallylmalonat, Allylpolyethylenglycoletheracrylat und methacrylat, Allylitaconat, Allylpolyethylenglycolether-itaconat und Monoallylpolyethylenglycolether-maleinat, weiterhin Diallylacrylamid, Diallylphthalat, Diallyladipat, Triallylcitrat und Trimonoallylpolyethylenglycolethercitrat, weiterhin Allylether von Di- und Polyolen und deren Oxethylate, wie die Diallylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, die Triallylether von Glycerin, oxethyliertem Glycerin, Trimethylolpropan und oxethyliertem Trimethylolpropan, die Tetraallylether von Pentaerythrit und oxethyliertem Pentaerythrit sowie Tetraallyloxiethan sowie Polyglycidylether, wie z. B. Ethylenglycoldiglycidether und Glyceringlycidylether. Weiterhin Amine und/oder deren Salze und Amide mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Alkylgruppen, wie Di- und Triallylamin und Tetraallylammoniumchlorid.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation werden die gebräuchlichen Initiatoren verwendet, z. B. Peroxo- und Azoverbindungen, vorzugsweise in Wasser lösliche und/oder dissoziierende Peroxo- und Azoverbindungen, wie tert-Butylhydroperoxid und 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid, sowie Redoxsysteme gebildet aus Natrium- und Kaliumperoxomonosulfat, Natrium- und Kaliumperoxidisulfat und Wasser-

stoffperoxid mit Natrium- und Kaliumsulfid, Natrium- und Kaliumformamidinsulfat und Ascorbinsäure.

Bei Verwendung der Redoxsysteme wird vorzugsweise das Oxydationsmittel vorgelegt und das Reduktionsmittel danach zugegeben. Insbesondere bei kontinuierlicher Polymerisation erfolgt die Initiierung durch Photokatalyse mit UV-Licht und den bekannten Sensibilisatoren.

5 Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Monomeren erfolgt vorzugsweise vor der Zugabe der anderen Komponenten der Monomerenlösung sowie bevorzugt unter Vorlage der Base. Geeignete Basen sind die Alkalihydroxide, Ammoniak und die aliphatischen primären und sekundären Amine sowie Alkalicarbonate und Alkalihydrogencarbonate. Bevorzugt werden die Alkalihydroxyde Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid sowie Ammoniak und Soda.

10 Die Monomerenlösung wird vor der Polymerisation auf eine Temperatur im Bereich von 5 bis 30°C vorzugsweise 8 bis 20°C abgekühlt. Nach der Initiierung erfolgt die Polymerisation im Gegensatz zu den bekannten Arbeitsweisen überraschenderweise ohne inhibierende Effekte, das heißt ohne zeitliche Verzögerung sowohl in der Startphase als auch im weiteren Verlauf der Polymerisation. Die Polymerisation wird im diskontinuierlichen Batchverfahren oder vorteilhaft in kontinuierlicher Weise, z. B. auf dem Bandreaktor vorgenommen.

15 Das gebildete Polymergel wird anschließend einer Grob- und Feinzerteilung mittels üblicher Reiß- und/oder Schneidwerkzeuge unterworfen. Die Feinzerteilung erfolgt vorzugsweise mit Hilfe eines Schneidextruders über endständige Lochscheiben, deren Öffnungen Durchmesser im Bereich von 2 bis 20 mm, vorzugsweise 5 bis 15 mm und besonders bevorzugt 8 bis 13 mm aufweisen.

Die nachträgliche Neutralisation des zerkleinerten Polymerisatgels erfolgt mit den bei der Teilneutralisation angegebenen Basen, wobei wiederum vorzugsweise Natronlauge, Kaliumlauge und/oder Ammoniak oder Soda, z. B. als $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Die Neutralisation erfolgt in einfachen Mischaggregaten z. B. in einer rotierenden Trommel oder in einem Draismischer, wobei die wäßrige Lösung der Basen, beispielsweise über Düsen oder Sprühlanzen eingetragen wird. Die Neutralisation erfolgt, bis mindestens 50 Mol%, vorzugsweise 60 bis 80 Mol% der Säuregruppen enthaltenden, polymerisierten Monomereinheiten als Salze vorliegen. Die nachträgliche Neutralisation kann auch während der Feinzerteilung des Gels, beispielsweise bei der Zerteilung im Extruder erfolgen.

Durch die geringe Teilneutralisation der Monomerenlauge wird die Affinität des Polymerisatgels gegenüber der Base, vorzugsweise Alkalilauge so verbessert, daß in der Regel ein einfaches Mischaggregat zur Durchführung der weiteren Neutralisation in einem kurzen Zeitraum ausreichend ist, wodurch eine mechanische Schädigung des Polymergels weitgehend vermieden wird.

30 Die Trocknung des Polymerisatgels erfolgt bis zu einem Wassergehalt im Bereich von 5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von ≤ 10 Gew.% bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 190°C. Anschließend wird das Trockengut auf eine Korngröße im Bereich von 20 bis 3000 μm , vorzugsweise 150 bis 850 μm zu Polymerisatpulver gemahlen. Die Nachvernetzung des Polymerisats erfolgt auf der Oberfläche der getrockneten Polymerpartikel mit mindestens einem zwei- oder mehrfach funktionellen, mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen, reagierenden Vernetzungsmittel, das vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung aufgebracht wird. Als Nachvernetzungsmittel sind Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure geeignet. Der Zusatz eines Veresterungskatalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure ist vorteilhaft. Weiter geeignete Vernetzungsmittel sind Di- und Polyglycidylether von Polyolen und Polyethylen- glycolen. Solche Verbindungen sind kommerziell erhältlich.

Die Nachvernetzung wird bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 250°C, vorzugsweise 150 bis 200°C in einem Mischaggregat, beispielsweise in einem Naramischer vorgenommen.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren führt zu Polymerisaten, die sich durch deutlich verbesserte 45 Eigenschaften gegenüber den herkömmlichen Produkten auszeichnen. Sie besitzen eine Retention in 0,9%iger wäßriger NaCl-Lösung von mindestens 25 g/g Polymerisat, vorzugsweise von mindestens 33 g/g Polymerisat. Sie erreichen unter einer Druckbelastung von 50 g/cm² eine Flüssigkeitsaufnahme von mindestens 25 g/g Polymerisat, vorzugsweise mindestens 27 g/g Polymerisat. Die durch Absorption von Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten gequollenen erfindungsgemäßen Polymerisate besitzen im gequollenen Zustand, auch unter Druckbelastung, eine hohe Permeabilität für diese Flüssigkeiten, so daß bei nacheinander folgendem mehrfachen Flüssigkeitsangebot eine gute Verteilung der Flüssigkeiten unter vollständiger Ausnutzung des Aufnahme- vermögens der Polymerisate erreicht wird. Weiterhin geben sie nur in sehr begrenztem Maße die absorbierte wäßrige Flüssigkeit ab, so daß der Rewet-Wert höchstens 2,0 g, vorzugsweise höchstens 1,0 g beträgt. Ihre Fähigkeit zur Flüssigkeitsaufnahme wird weiterhin durch einen sehr hohen Quelldruck nach der Methode von Stevens LFRA Texture Analyser von mindestens 700 g, vorzugsweise mindestens 850 g und besonders bevor- 50 zugt von mindestens 1000 g gekennzeichnet. Die erfindungsgemäßen Polymerisate besitzen einen Gehalt an löslichen Polymerisatanteilen von unter 10 Gew.%, vorzugsweise unter 5 Gew.% und besonders bevorzugt unter 3,5 Gew.%.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Absorptionsmittel können mit weiteren Substanzen abgemischt werden. Solche Substanzen sind beispielsweise Füllmittel, wie Kreide, Bentonit oder Kieselgur sowie Fasermaterialien, wie Hanf-, Viskose- oder Cellulosefaser. Auch Farbpigmente, UV-Absorber, Antioxidantien und Agrochemikalien, wie Düngemittel, Herbizide, Fungizide und Insektizide sind als Komponenten einsetzbar. Die erfindungsgemäßen Polymerisate können in den verschiedenen Bereichen eingesetzt werden, vorzugsweise in Hygieneartikeln, wie Babywindeln, Monatsbinden, Wundpflastern und Inkontinenzbeuteln, die der schnellen 65 und vollständigen Absorption von Urin, Menstruationsblut und Wundsekret dienen, weiterhin als Komponente in Verpackungsbeilagen zur Aufnahme von aus Lebensmitteln freiwerdenden Flüssigkeiten, in Kabelfüllmassen zur Verhinderung des Wassereintruchs bei Seewasserkabeln und in horti- und agrikulturellen Substraten, die als Bodenverbesserungsmittel oder als Depotmaterialien zur kontrollierten Abgabe von Wirkstoffen eingesetzt

werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele belegt, in denen die folgenden Prüfverfahren verwendet werden:

Retention (TB)

5

Es werden 200 mg Superabsorber in einen Teebeutel eingewogen und in eine physiologische Kochsalzlösung (0,9 Gew.-% NaCl) 30 min eingetaucht. Danach wird der Teebeutel zur Entfernung des ungebundenen Wassers 10 min. an den Ecken aufgehängt und dann 5 min in einer Zentrifuge bei ca. 1400 Upm geschleudert. Das resultierende Gewicht wird um den Blindwert und die Einwaage vermindert und auf 1g umgerechnet (TB g/g). 10

Absorption unter Druck (AAP)

Es werden 0,9 g Superabsorber gleichmäßig in einen Zylinder mit einem Innendurchmesser von 6 cm gegeben, dessen Boden aus einem Siebgewebe mit der Maschenweite 35 µm besteht. Auf den Superabsorber drückt ein Gewicht mit wahlweise 20 g/cm³ (AAP_{0,3psi}) oder 50 g/cm³ (AAP_{0,7psi}). Die Zylindereinheit wird gewogen und anschließend auf eine keramische Filterplatte gestellt, die niveaugleich in physiologische Kochsalzlösung eintaucht. Nach 1 Stunde wird die Zylindereinheit zurückgewogen. Als Absorptionswert gilt der Quotient aus der Gewichts Differenz der Zylindereinheiten und der Einwaage des Superabsorbers [(G_{nachher} - G_{vorher})/Einwaage]. 15

Rewet

20

Der Rewet-Test erfolgt nach den Angaben in EP 0 631 768 A1, S. 19, Z. 39 bis S. 20, Z. 4; wobei anstelle des synthetischen Urins eine 0,9%ige, wäßrige NaCl-Lösung verwendet wird. 25

Quelldruck (QD)

25

Die Bestimmung des Quelldrucks Q erfolgt mit Hilfe des Stevens L.F.R.A. Texture Analyser, C. Stevens & Son Ltd., Laboratory Division, St. Albans AL1 1 Ex Hertfordshire, England.

Es werden 0,500 g Superabsorber der Fraktion 20 bis 50 mesh in den dazugehörigen Meßzylinder mit 2,7 cm Durchmesser eingewogen und mit 10 ml 0,9%iger NaCl-Lösung versetzt. Danach wird der Meßzylinder mit Hilfe eines Laborboys so weit hochgefahren, bis der Stand der Unterkante des zylindrischen Meßkörpers von der Oberfläche der sich im Meßzylinder befindlichen Probe 12 mm beträgt. Durch die Ausdehnung des Gels wird der Meßzylinder nach oben gegen eine Zwei-Weg-Kraftmeßzelle gedrückt und am Gerät in Gramm angezeigt. 30

Restmonomer (RM)

35

Die Bestimmung der Restmengen von Acrylsäure im Superabsorber erfolgt nach Extraktion mit physiologischer Kochsalzlösung bis zum Gleichgewichtszustand gaschromatographisch. 40

Lösliche Anteile (LA)

40

Der innerhalb von 16 Stunden extrahierbare, carbonsäurebezogene Polymeranteil in einem Superabsorber wird nach einer Methode bestimmt, die in EP 0 205 674, S. 34 bis 37 beschrieben ist, mit dem Unterschied, daß an Stelle des synthetischen Urins physiologische Kochsalzlösung benutzt wird. Die Mengenangabe erfolgt in Gew. % bezogen auf das getrocknete, gemahlene Polymerisat. 45

Beispiel 1

80 g Acrylsäure und 0,24 g eines Triacrylates von einem oxethylierten (15 Mole Ethylenoxid) Trimethylolpropan werden in 244 g Wasser gelöst und mit 4,4 g 50%iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8°C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,033 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid (35%) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,003 g Ascorbinsäure gestartet. 50

Nach einer Initiierungsphase von ca. 5 min steigt die Temperatur stetig an und erreicht nach ca. 20 min. die Maximaltemperatur von 72°C. Für die Nachreaktion werden weitere 15 min. eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen "Fleischwolf" gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 57,8 g 50%iger Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70%), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von <10% getrocknet und auf eine Partikelgröße von >180 bis <850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5% atro auf Trockensubstanz, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt. 55

Beispiel 2

80 g Acrylsäure und 0,2 g eines Triacrylates von einem oxethylierten (3 Mole Ethylenoxid) Trimethylolpropan werden in 244 g Wasser gelöst und mit 8,9 g 50%iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8°C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,033 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid 65

(35%) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,003 g Ascorbinsäure gestartet.

Nach ca. 20 min wird die Maximaltemperatur von 74°C erreicht. Für die Nachreaktion werden weitere 15 min. eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen "Fleischwolf" gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 53,3 g 50%-iger Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70%), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von < 10% getrocknet und auf eine Partikelgröße von > 180 bis < 850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5 % atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Beispiel 3

80 g Acrylsäure und 0,16 g Trimethylolpropan werden in 244 g Wasser gelöst und mit 8,9 g 50%-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8°C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,033 g 2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid (35%) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,003 g Ascorbinsäure gestartet.

Nach ca. 20 min wird die Maximaltemperatur von 74°C erreicht. Für die Nachreaktion werden weitere 15 min eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen "Fleischwolf" gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 53,3 g 50%-iger Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70%), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von < 10% getrocknet und auf eine Partikelgröße von > 180 bis < 850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5% atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Beispiel 4

80 g Acrylsäure und 0,24 g eines Triacrylates von einem oxethylierten (15 Mole Ethylenoxid) Trimethylolpropan werden in 244 g Wasser gelöst und mit 8,9 g 50%-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8°C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,033 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid (35%) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,003 g Ascorbinsäure gestartet.

Nach ca. 20 min wird die Maximaltemperatur von 74°C erreicht. Für die Nachreaktion werden weitere 15 min eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen "Fleischwolf" gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 53,3 g 50%-iger Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70%), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von < 10% getrocknet und auf eine Partikelgröße von > 180 bis < 850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5% atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Beispiel 5

80 g Acrylsäure und 1 g Polyethylen(600)-glykoldiacrylat werden zusammen mit 1 g Mowiol 5/88 (Polyvinylalkohol der Fa. Hoechst. Hydrolysegrad: 88%; Viskosität einer 4%igen wäßrigen Lösung: 5 mPa·s) in 240 g Wasser gelöst und mit 8,9 g 50%-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8°C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,23 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid und 0,24 g Wasserstoffperoxid (35%), eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,02 g Ascorbinsäure gestartet. Die Maximaltemperatur von 75°C wird nach ca. 15 min erreicht. Nach 15-minütiger Wartezeit für die Nachreaktion wird das entstandene Polymergel durch einen "Fleischwolf" gegeben. Die zerkleinerte Masse wird anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 190,7 g uncalciniertes, fester Soda vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70%), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von < 10% getrocknet und auf eine Partikelgröße von > 180 bis < 850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wird mit Ethylencarbonat (0,5% atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Beispiel 6

80 g Acrylsäure und 1 g Polyethylen(400)-glykoldiacrylat werden zusammen mit 1 g Mowiol 5/88 (Polyvinylalkohol der Fa. Hoechst. Hydrolysegrad: 88%; Viskosität einer 4%igen wäßrigen Lösung: 5 mPa·s) in 240 g Wasser gelöst und mit 26,7 g 50%-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8°C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,23 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid und 0,24 g Wasserstoffperoxid (35%) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,02 g Ascorbinsäure gestartet. Die Maximaltemperatur von 75°C wird nach ca. 15 min erreicht. Nach 20-minütiger Wartezeit für die Nachreaktion erfolgte die Weiterverarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei zur Nachneutralisation 35,5 g 50%-ige Natronlauge benutzt wurden.

Beispiel 7

80 g Acrylsäure und 1 g Polyethylen(400)-glykoldiacrylat werden zusammen mit 1 g Mowiol 5/88 (Polyvinylalkohol der Fa. Hoechst. Hydrolysegrad: 88%; Viskosität einer 4%igen wäßrigen Lösung: 5 mPa·s) in 240 g Wasser gelöst und mit 4,5 g 50%-iger Natronlauge vorneutralisiert. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8°C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm werden 0,23 g 2,2'-Azo-

bis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid und 0,24 g Wasserstoffperoxid (35%) eingetragen. Dann wird die Polymerisation mit 0,02 g Ascorbinsäure gestartet. Die Maximaltemperatur von 72°C wurde nach 25 min erreicht. Nach 20-minütiger Wartezeit für die Nachreaktion erfolgte die Weiterverarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei zur Nachneutralisation 39,9 g 50%-ige Natronlauge benutzt wurden.

Vergleichsbeispiel 1

Polymerisationsversuch ohne Vorneutralisationsgrad

80 g Acrylsäure und 0,24 g eines Triacrylates von einem oxethylierten (3 Mole Ethylenoxid) Trimethylolpropan wurden in 244 g Wasser gelöst. Nach Kühlung mit Eis auf 6 bis 8°C und Spülung mit Stickstoff bis auf einen restlichen Sauerstoffgehalt von max. 0,3 ppm wurden 0,033 g 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid, 0,12 g Natriumpersulfat und 0,023 g Wasserstoffperoxid (35%) eingetragen. Dann wurde versucht, die Polymerisation (wie in Beispiel 1) mit 0,003 g Ascorbinsäure zu starten. Da dies nicht gelang, wurden 0,02 g Ascorbinsäure nachgesetzt. Nach einer Wartezeit von 5 min sprang die Polymerisation an und erreichte nach ca. 30 min die Maximaltemperatur von 64°C. Für die Nachreaktion wurden weitere 15 min eingehalten und sodann das entstandene Polymergel durch einen "Fleischwolf" gegeben. Die zerkleinerte Masse wurde anschließend in einer Trommel mit horizontaler Rührwelle mit 62,2 g Natronlauge vermischt (Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 70%), bei 140 bis 160°C auf einen Wassergehalt von < 10% getrocknet und auf eine Partikelgröße von > 180 bis < 850 µm gemahlen. Das erhaltene Granulat wurde mit Ethylencarbonat (0,5% atro, gelöst in Wasser/Aceton) oberflächlich bei 190°C nachvernetzt.

Tabelle 1

Eigenschaften der Polymerisate

	TB (g/g)	AAP _{0,3} (g/g)	AAP _{0,7} (g/g)	QD 20/120 min (g)	LA Gew. %	Rewet (g)
Bspl.1	34	36	28	850/900	4,5	0,5
Bspl.2	35	36	29	880/920	5	1,0
Bspl.3	35	36	28	850/890	5	1,0
Bspl.4	35	36	29	860/920	5	1,0
Bspl.5	34	37	30	1040/940	4	0,2
Bspl.6	34	37	30	1120/925	5	1,0
Bspl.7	35	36	29	910/920	4	2,0
Vergl.Bsp.1	32	34	25	820/850	4	2,5
Sanwet IM 4000*	31	29	19	577/496	5,2	2,5
Sanwet IM 7000*	35	29,5	16	609/522	5,4	2,9
Sanwet IM 7000*	33	34	20	529/567	2,8	8,5

* Superabsorbierendes Polymerisat der Fa. Hoechst AG auf Acrylsäurebasis

Tabelle 2

Retentionen saurer Polymergele (ca. 24% wS. Acrylsäure-bez. nach Beispiel 2 bzw. Vergl.Bsp. 1 mit unterschiedlichem Neutralisationsgrad

Beispiel	Neutralisationsgrad (%)	TB (g/g)
Vergl.Bsp. 1	0	2,04
2	5	2,25
2	10	2,80
2	20	4,96
2	30	8,90

Die Daten der Tabelle 2 zeigen die starke Zunahme der Aufnahmefähigkeit von Acrylatgelen für wäßrige Flüssigkeiten im Neutralisationsbereich von 0 bis 30% der acrylsäuren Polymergele anhand der Retentionswerte von physiologischer Kochsalzlösung.

Patentansprüche

1. Pulverförmiges, Wasser- und wäßrige Flüssigkeiten absorbierendes vernetztes Polymerisat, gebildet aus
 - a) 55 bis 99,9 Gew.% mindestens eines dann polymerisierten, selbst ungesättigten polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, das zu mindestens 50 Mol% neutralisiert als Salz vorliegt,
 - b) 0 bis 40 Gew.% dann polymerisierten, selbst ungesättigten mit dem Monomeren nach a) copolymerisierbaren Monomeren,
 - c) 0,01 bis 5,0 Gew.% mindestens eines Vernetzungsmittels und
 - d) 0 bis 30 Gew.% eines wasserlöslichen Polymeren,
 wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.% ergibt, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat aus zu 5 bis 30 Mol%, bezogen auf den Säuregruppen enthaltenden Monomerenanteil, teilneutralisierten, sauren Monomeren gebildet wird und
 - eine Retention für eine 0,9%ige wäßrige NaCl-Lösung von mindestens 25 g/g Polymerisat,
 - eine Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck von 50 g/cm² von mindestens 25 g/g Polymerisat,
 - einen Quelldruck nach 20 Minuten von mindestens 700 g, bezogen auf 1 g Polymerisat,
 - einen löslichen Anteil nach 16 Std. von höchstens 3,5 bis 10 Gew.% und
 - einen Rewet von höchstens 2,0 g aufweist.
2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Retention für eine 0,9%ige, wäßrige NaCl-Lösung von mindestens 30 g/g, eine Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck von 50 g/cm² von mindestens 27 g/g Polymerisat und einen Quelldruck nach 20 Minuten von mindestens 850 g, bezogen auf 1 g Polymerisat aufweist.
3. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Quelldruck nach 20 Minuten von mindestens 800 g und nach 2 Stunden einen Druckabfall von höchstens 20%, bezogen auf den Wert nach 20 Minuten aufweist.
4. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es einen extrahierbaren Anteil nach 16 Stunden von höchstens 3,5 Gew.% aufweist.
5. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein synthetisches Polymer oder Copolymer und/oder ein natürliches Polymer und/oder ein Derivat eines natürlichen Polymers ist.
6. Verfahren zur Herstellung eines Polymerisats nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt von höchstens 30 Gew.% Monomere, bezogen auf die gesamte Lösung, hergestellt wird, die ungesättigten polymerisierbaren Säuregruppen enthaltenden Monomere a) vor der Polymerisation mit Basen zu 5,0 bis 30 Mol% neutralisiert werden, die radikalische Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 30°C durch chemische Initiatoren und/oder durch UV-Strahlung ausgelöst und adiabatisch fortgeführt wird, das Polymerisatgel nach der Grobzerkleinerung einer Feinzerkleinerung und mit Basen so neutralisiert wird, daß das Polymerisat einen Gehalt von polymerisierten, neutralisierte Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten von mindestens 50 Mol% enthält, eine Trocknung des Polymerisatgels auf einen Wassergehalt von 5 bis 20 Gew.% erfolgt und das getrocknete und gemahlene Polymerisat mit mindestens einem zweifach oder mehrfachfunktionellen, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Vernetzungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 240°C zur Reaktion gebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als ungesättigte polymerisierbare Säuregruppen enthaltende Monomere a) olefinisch ungesättigte, polymerisierbare Mono- und/oder Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Säuregruppen enthal-

- tenden Monomeren a) andere wasserlösliche ungesättigte, polymerisierbare Monomere b), bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N-alkylierte (Meth)acrylamide, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Vinylamide, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, Vinylpyrrolidon sowie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethylacrylat und (Meth)acrylsäureester von Polyethylenglycolmonoallylether und Allylether von Polyethylenglycolen eingesetzt werden. 5
9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß wasserunlösliche oder in Wasser begrenzt lösliche Monomere b), bevorzugt Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Ethylacrylat und Methylacrylat, Vinylacetat und Styrol mit einem Anteil von bis zu 10 Gew.%, bezogen auf die Menge aller Monomeren eingesetzt werden.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Feinzerkleinerung unter Verwendung eines Extruders mit endständiger Lochscheibe erfolgt, wobei die Öffnungen der Lochscheibe einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 20 mm aufweisen. 10
11. Verwendung des Polymerisates nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Komponente in Körperflüssigkeiten absorbierenden Sanitärartikeln und in Wundabdeckungen und/oder als Komponente in Windeln, Monatsbinden und Inkontinenzartikeln. 15
12. Verwendung des Polymerisates nach den Ansprüchen 1 bis 5 in Windeln mit einem Gewichtsanteil der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5, bezogen auf die Gewichtsmenge von Polymerisat und Fluff von 15 bis 100 Gew.%. 15
13. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente in strom- und lichtleitenden Kabeln. 20
14. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente als Bodenverbesserungsmittel.
15. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente in künstlichen Böden zur Pflanzenzüchtung.
16. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente in Verpackungsmaterialien. 25
17. Verwendung des Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Komponente in Depotmaterialien zur kontrollierten Abgabe von Wirkstoffen.

30

35

40

45

50

55

60

65